

JPA No.207071/1994

Title of the Invention:

Gelling Materials, Carriers and Catalysts

Abstract:

Constitution: Gelling materials comprising calcium compounds slightly soluble in water and PVA.

Effect: The gelling materials of the invention are excellent as carriers used for microorganisms.

Claims:

1. A gelling material comprising calcium compounds slightly soluble in water and polyvinyl alcohol.

2. A carrier for microorganisms which comprises the gelling material as claimed in Claim 1.

3. A catalyst for deodorization which comprises the gelling material as claimed in Claim 1.

4. A catalyst for drain treatment which comprises the gelling material as claimed in Claim 1.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207071

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G M	6904-4 J		
	L G W	6904-4 J		
B 0 1 J 13/00	E	6345-4 G		
31/26	M	8017-4 G		
C 0 8 K 3/18				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-2503

(22)出願日 平成5年(1993)1月11日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(71)出願人 590002208

横浜市

神奈川県横浜市中区港町1丁目1番地

(72)発明者 藤井 弘明

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(72)発明者 浜田 敏裕

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

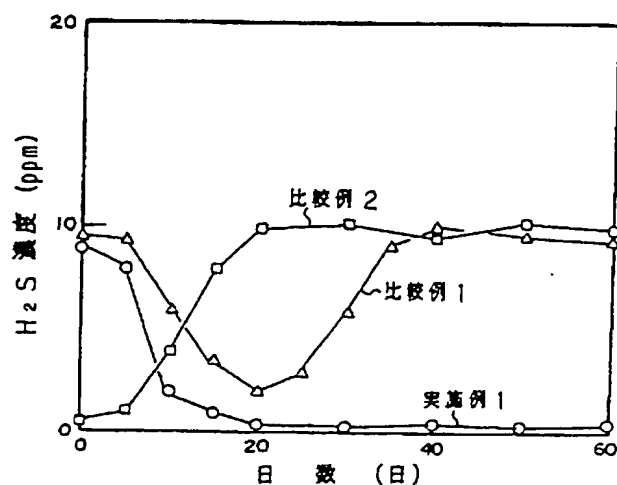
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゲル成形物、担体および触媒

(57)【要約】

【構成】 水に難溶性のカルシウム化合物およびPVAからなるゲル成形物。

【効果】 本発明のゲル成形物は微生物用の担体として優れている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水に難溶性のカルシウム化合物およびポリビニルアルコールからなるゲル成形物。

【請求項2】 請求項1記載のゲル成形物からなる微生物用の担体。

【請求項3】 請求項1記載のゲル成形物からなる脱臭用の触媒。

【請求項4】 請求項1記載のゲル成形物からなる排水処理用の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゲル成形物に関する。さらに詳しくは、本発明は微生物反応による脱臭および排水処理などに用いられる微生物用の担体として好適なゲル成形物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】微生物反応による脱臭および排水処理などに用いる微生物用の担体として、セラミックス、プラスチック、高分子ゲルなどが用いられている。高分子ゲルは微生物の棲息性が良好なうえ、水の比重に近いため、特に流動床での利用に有利である。高分子ゲルの例としてはアルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、光硬化性樹脂等がある。このうち、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）含水ゲルは、含水率が高く、酸素・基質の透過性に優れ、生体との親和性が高く、高分子含水ゲルの中でも特に優れており、PVAゲルを担体として使用した例や微生物を包括固定して使用した例（特開昭64-43188号）が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のPVAゲルは、微生物を担持させた場合にその活性が経時的に低下するという問題があった。本発明の目的は、微生物を担持させた場合に、その活性が長期間にわたって良好であるPVAゲル成形物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討した結果、水に難溶性のカルシウム化合物およびPVAからなるゲル成形物を見出し、本発明を完成させるに至った。本発明のゲル成形物は、微生物の棲息性に優れ、その活性が長期間にわたって低下しないことから、非常に優れている。

【0005】以下、本発明のゲル成形物についてより詳細に説明する。まず、本発明に使用する成分について説明する。本発明に使用するPVAの平均重合度は1000以上が好ましく、1700以上がより好ましい。PVAのケン化度は98.5モル%以上が好ましく、99.85モル%以上の完全ケン化PVAがゲルの形成上の点からより好ましい。本発明のPVAとしては、本発明の効果を阻害しない範囲において、公知の種々の変性PVA

Aを用いることができる。

【0006】本発明における水に難溶性のカルシウム化合物としては、水に難溶性でカルシウムを含有するものであれば特に制限はないが、水中においてpH8~13を呈するものが好ましく、pH10~13を呈するものがより好ましい。これらの具体例としては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、リン酸水素カルシウム、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、ヨウ化カルシウム、ケイ酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、亜硫酸カルシウムなどのアルカリ性無機化合物が好適なものとして挙げられる。また、これらのカルシウム化合物を含むものとして、汚泥焼却灰、セメント、黒曜石および石灰石などが好適なものとして挙げられる。

【0007】本発明のゲル成形物におけるPVA(A)と水に難溶性のカルシウム化合物(B)との配合割合は、特に制限はないが、(A)/(B)=10/90~95/5が好ましく、(A)/(B)=20/80~90/10がより好ましい。本発明のゲル成形物の含水率としては、ゲル全体に対して50~99重量%が好ましく、70~80重量%がより好ましい。本発明のゲル成形物の含水率の形状については特に制限はなく、球状、繊維状、棒状、角形状、楕円状、円盤状、円筒状、円柱状などのあらゆる形状が可能であるが、取り扱い性の点から、ゲル成形物の形状は球状が好ましい。本発明のゲル成形物の大きさについては特に制限はなく使用目的により適宜選定される。

【0008】本発明のゲル成形物は、PVA水溶液および水に難溶性のカルシウム化合物の混合液をゲル化させることによって得られる。PVA水溶液の濃度は成形性およびゲル強度の点から0.3~40重量%が好ましい。PVAのゲル化方法としては特に制限はないが、以下の方法が好ましい。

(1) PVA水溶液および水に難溶性のアルカリ性カルシウム化合物の混合液をホウ酸イオンを含有する水溶液と接触させる。ホウ酸イオンを含有する水溶液としては、ホウ酸あるいはホウ酸ナトリウムのようなホウ酸塩が挙げられる。ホウ酸濃度は1g/リットル以上が好ましく、飽和溶液でも差し支えない。また、水溶液のpHを調節してもよい。

(2) -5℃以下、好ましくは-10℃以下で凍結し、これを解凍する操作を少なくとも1回以上、好ましくは2回以上行なう。

(3) PVA水溶液および水に難溶性のアルカリ性カルシウム化合物の混合液を、PVAの離液作用のある化合物を含有する液体に接触させる。PVAの離液作用のある化合物としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸アルミ

ニウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸マグネシウム、酒石酸アルミニウム等の化合物のうち少なくとも1種を含有する液体が挙げられるが、とりわけ硫酸ナトリウム水溶液が好ましい。濃度は100g/リットル以上が好ましく、特に飽和水溶液が好ましい。

また、(1)～(3)の方法を2つ以上併用してもよい。

【0009】従来の微生物用の担体の場合には、硫黄細菌は $H_2$ を酸化して $H_2SO_4$ を生成し、硝化菌は $NH_3$ を酸化して $HNO_3$ を生成するので、担体近傍は酸性となり、微生物の棲息性が低下し、その活性も著しく低下してしまう。それに対して、本発明のゲル成形物は、脱臭や排水処理における有用な微生物たとえば硫黄細菌や硝化菌の棲息しやすい担体である。本発明のゲル成形物は、水に難溶性のカルシウム化合物が存在するために、そのアルカリ徐放性により担体近傍が酸性に偏ることなく、常に高い微生物棲息性と、活性を維持することができるものと推定している。したがって本発明のゲル成形物は脱臭用の触媒および排水処理用の触媒として有用である。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

(株)クラレ製のPVA(平均重合度4100、ケン化度99.85モル%)を40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5重量%になるようにPVAに水を加え全量を792gにし、酸化カルシウム8gを加えた。pHは12であった。これを攪拌しながら110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。これらの混合液を厚さが約3mmとなるように平板上に流延し、-20℃で凍結し、室温で解凍した。これを約3mmのサイコロ状に切断し、ゲル状担体を得た。このゲル状担体を用いて脱臭試験を行なった。円筒型の反応槽に400gのゲル状担体を充填し、 $H_2S$ 10ppm、 $NH_3$ 10ppmを含む空気を10ミリリットル/分で導入した。また充填層の保湿のために適宜散水した。反応槽を通過した空気をガスクロマトグラフで分析した。図1および図2に示すように、約10日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。また、排水処理試験も実施した。1リットルの曝気槽に200gのゲルを投入し、アンモニア性窒素濃度10ppmの水を125ミリリットル/時で流入させた。処理水のアンモニア性窒素濃度を測定したところ、図3に示すように約15日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。

#### 【0011】比較例1

実施例1と同様のPVAを40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5重量%になるようにPVAに水を加え

全量を800gにした。水酸化カルシウムは加えなかった。pHは7であった。これを攪拌しながら、110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。これらの混合液を厚さが約3mmとなるように平板上に流延し、-20℃で凍結し、室温で解凍した。これを約3mmのサイコロ状に切断し、ゲル状担体を得た。このゲル状担体を用いて、実施例1と同様の脱臭試験を行なった。図1および図2に示すように、約20日で活性が発現したが、まもなく活性が低下した。また、実施例1と同様の排水処理試験も実施した。図3に示すように約30日で活性が発現したが、まもなく活性が低下した。

#### 【0012】比較例2

実施例1と同様のPVAを40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度10重量%になるようにPVAに水を加え全量を400gにし、水酸化カルシウムは加えなかった。pHは7であった。これを攪拌しながら110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。温度が30℃に下がったのちに、硫黄細菌および硝化菌を含む菌液400gを混合し十分に攪拌した。これを厚さが約3mmとなるように平板上に流延し、-20℃で凍結し、室温で解凍した。これを約3mmのサイコロ状に切断し、ゲル状担体を得た。このゲル状担体を用いて、実施例1と同様の脱臭試験を行なった。図1および図2に示すように、微生物を包括固定しているため初期から活性が発現したが、まもなく活性が低下した。また、実施例1と同様の排水処理試験も実施した。図3に示すように、微生物を包括固定しているため初期から活性が発現したが、まもなく活性が低下した。

#### 【0013】実施例2

実施例1と同様のPVAを40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5重量%になるようにPVAに水を加え全量を792gにし、水酸化カルシウム8gを加えた。pHは12であった。これを攪拌しながら110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。これらの混合液を先端に内径1mmの注射針を取り付けた内径2mmφのビニル管1本を使用したローラーポンプで1ミリリットル/分で送液し、スターラーで攪拌した30g/リットルのホウ酸水溶液に、水表面5cmの高さより滴下した。滴下した液滴はホウ酸水溶液中で直ちに球状化した。これらの球状化した成形物を全量ホウ酸水溶液と分離し、蒸留水で軽く洗浄した後、-20℃で凍結し、室温で解凍することにより、不透明な白色の柔軟性に富んだ球状のゲルが得られた。粒径は3～3.5mmφであった。この球状のゲルを用いて、実施例1と同様の脱臭試験を行なったところ、約10日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。 $H_2S$ 濃度および $NH_3$ 濃度の経時変化は実施例1と同一であった。また、実施例1と同様の排水処理試験を実施したところ、約15日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。アンモニア性窒素濃度の経時変化は実施例1と同一であ

った。

#### 【0014】実施例3

実施例1と同様のPVAを40℃の温水で約1時間洗浄後、PVA濃度5重量%になるようにPVAに水を加え全量を792gにし、水酸化カルシウム8gを加えた。pHは12であった。これを攪拌しながら110℃、2時間処理し、PVAを溶解した。これらの混合液を先端に内径1mmの注射針を取り付けた内径2mmφのビニル管1本を使用したローラーポンプで1ミリリットル/分で送液し、スターラーで攪拌した飽和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液に滴下した。滴下した液滴は不定形に凝固した。凝固した成形物を、そのまま、飽和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液に90分間浸漬することにより、不透明な白色の柔軟性に富んだ不定形のゲルが得られた。このゲルを用いて、実施例1と同様の脱臭試験を行なったところ、約10日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度および $\text{NH}_3$ 濃度の経時変化は実施例1と同一であった。また、実施例1と同様の排水処理試験を実施し

たところ、約15日で活性が発現し、その後2か月間、高い活性を保っていた。アンモニア性窒素濃度の経時変化は実施例1と同一であった。

#### 【0015】

【発明の効果】以上の実施例から明らかなとおり、水に難溶性のカルシウム化合物を含むPVAゲルは、微生物用の担体として優れており、脱臭用の担体および排水処理用の担体として高い活性を維持することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度の経過を示す。

【図2】 $\text{NH}_3$ 濃度の経過を示す。

【図3】アンモニア性窒素濃度の経過を示す。

#### 【符号の説明】

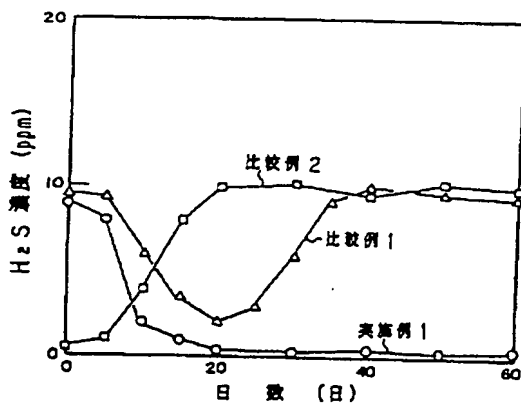
図1～3における記号の意味は以下のとおりである。

○ 実施例1

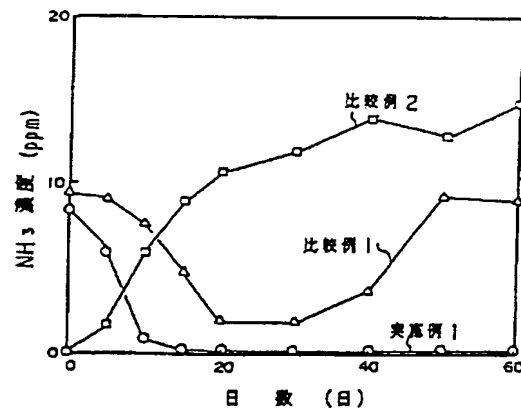
△ 比較例1

□ 比較例2

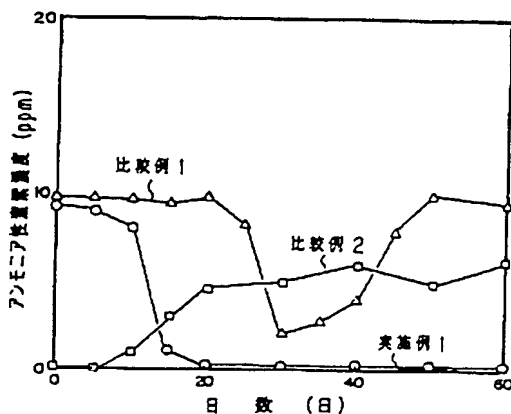
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 2 N 11/08		B		
(72) 発明者 岡崎 正樹			(72) 発明者 野木 一男	
東京都中央区日本橋3丁目8番2号 株式			神奈川県横浜市磯子区滝頭1-2-15 横	
会社クラレ内			浜市環境科学研究所内	
(72) 発明者 長田 司郎			(72) 発明者 下村 光一郎	
大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株			神奈川県横浜市磯子区滝頭1-2-15 横	
式会社クラレ内			浜市環境科学研究所内	